

POLYESTER FIBERS MODIFIED WITH CARBODIIMIDES AND PROCESS FOR THEIR PREPARATION

POLYESTER FIBERS MODIFIED WITH CARBODIIMIDES AND PROCESS FOR THEIR PREPARATION

Patent Number: ☐ US5246992

Publication date: 1993-09-21

Inventor(s): KRUEGER ERHARD (DE); WICK GOTTFRIED (DE); ZEITLER HERBERT (DE)

Applicant(s): HOECHST AG (DE)

Requested Patent: ☒ EP0417717, A3, B1

Application Number: US19900582321 19900913

Priority Number(s): DE19893930845 19890915

IPC Classification: C08K5/29

EC Classification: D01F1/10, D01F6/62

EC Classification: D01F1/10; D01F6/62

Equivalents: BR9004603, CA2025418, ☐ DD297670, ☐ DE3930845, ES2087105T, ☐ FI103812B, ☐ IE72202, ☐ IE903348, JP2925280B2, ☐ JP3104919, KR163429, ☐ MX174567, ☐ PT95318, ☐ RU2055950

Abstract

Polyester fibers and filaments which contain carboxyl end groups closed off by reaction with carbodiimides, wherein the closing off of the carboxyl end groups has predominantly been carried out by reaction with mono- and/or biscarbodiimides which the fibers and filaments still contain in the free form, however in as little an amount as less than 30 ppm (by weight) of the polyester, the content of free carboxyl end groups is less than 3 meq/kg of polyester and the fibers and filaments still contain at least 0.05% by weight of at least one free polycarbodiimide or a reaction product which still contains reactive carbodiimide groups, and a process for their preparation are described. The filaments described are particularly suitable for the production of paper making machinery screens.

(19)



Europäisch s Pat ntamt
European Pat nt Offic
Offic urop n d s br vets



(11)

EP 0 417 717 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
10.04.1996 Patentblatt 1996/15

(51) Int Cl.⁶: **D01F 6/62, D01F 1/10**

(21) Anmeldenummer: **90117454.0**

(22) Anmeldetag: **11.09.1990**

(54) **Mit Carbodiimiden modifizierte Polyesterfasern und Verfahren zu ihrer Herstellung**

Polyesterfibres modified with carbodiimides and process for their preparation

Fibres de polyester modifiées avec des carbodiimides et procédé pour leur fabrication

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: **15.09.1989 DE 3930845**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.03.1991 Patentblatt 1991/12

(73) Patentinhaber: **HOECHST
AKTIENGESELLSCHAFT
D-65926 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Wick, Gottfried, Dr.
D-8903 Bobingen (DE)**
• **Krüger, Erhard, Dr.
D-8903 Bobingen (DE)**
• **Zeitler, Herbert
W-8934 Grossaitingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-83/01253 CH-A- 621 135
GB-A- 1 224 635

EP 0 417 717 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

B Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Chemiefasern aus Polyestern, bevorzugt Polyestermonofile, die durch den Zusatz einer Kombination von Mono- und Polycarbodiimiden gegen den thermischen und insbesondere den hydrolytischen

Abbau stabilisiert worden sind sowie geeignete Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es ist bekannt, daß bei einer thermischen Belastung Polyester-moleküle derart gespalten werden, daß beispielsweise bei einem Polyäthylenterephthalat die Aufspaltung der Esterbindung unter Ausbildung einer Carboxylendgruppe und eines Vinylesters erfolgt, wobei der Vinylester dann unter Abspaltung von Acetaldehyd weiterreagiert. Eine derartige thermische Zersetzung wird vor allem durch die Höhe der Reaktionstemperatur, die Verweilzeit und möglicherweise durch die Natur des Polykondensationskatalysators beeinflusst.

Im Gegensatz dazu ist die Hydrolysebeständigkeit eines Polyesters stark von der Zahl an Carboxylendgruppen pro Gewichtseinheit anhängig. Es ist bekannt, eine Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit dadurch zu erreichen, daß diese Carboxylendgruppen durch chemische Umsetzungen verschlossen werden. Als derartiger "Verschluß" der Carboxylendgruppen sind bereits mehrfach Umsetzungen mit aliphatischen, aromatischen, aber auch cycloaliphatischen Mono-, Bis- oder Polycarbodiimiden beschrieben worden.

So werden beispielsweise in der DE-OS 1 770 495 stabilisierte Polyäthylenglykoltterephthalate beschrieben, die durch Zusatz von Polycarbodiimiden erhalten wurden. Aufgrund der allgemein bei Polycarbodiimiden zu beobachtenden langsameren Reaktionsgeschwindigkeit ist es erforderlich, für eine längere Verweilzeit des Polycarbodiimids in der Polyesterschmelze zu sorgen. Aus diesem Grunde wurden Polycarbodiimide bereits bei der Polykondensationsreaktion der Polyester zugesetzt. Ein derartiges Vorgehen ist jedoch mit einer Reihe von Nachteilen verbunden. Beispielsweise entstehen aufgrund der langen Verweilzeit eine Vielzahl von Nebenprodukten, gegebenenfalls wird auch die eigentliche Polykondensationsreaktion des Polyesters behindert.

Im Gegensatz dazu ist bekannt, daß Monocarbodiimide und Biscarbodiimide deutlich schneller mit Polyesterschmelzen reagieren. Aus diesem Grunde ist es möglich, die Zeit für das Vermischen und Reagieren soweit abzukürzen, daß ein Einsatz dieser Materialien gemeinsam mit den aufzuschmelzenden Polyestergranulaten direkt vor dem Spinnextruder erfolgen kann. Als Beispiele für den Einsatz von Biscarbodiimiden für diesen Zweck sei die DE-OS 20 20 330 genannt, für den Einsatz von Monocarbodiimiden die DE-AS 24 58 701 und die JA-AS 1-15604/89.

Die beiden letztgenannten Auslegeschriften sind speziell auf die Herstellung von stabilisierten Polyesterfilamenten ausgerichtet, wobei in beiden Fällen ein geringer Überschuß an Carbodiimid im fertigen Faden empfohlen wird. Gemäß DE-AS 24 58 701, Beispiele, soll der Überschuß über der stöchiometrisch benötigten Menge bis zu 7,5 m Val/kg Polyester betragen, während in der JA-AS 1-15604/89 ein Überschuß von 0,005 bis 1,5 Gew.-% an dem dort speziell empfohlenen Monocarbodiimid gefordert wird. Bei der Berechnung der stöchiometrisch notwendigen Menge wird in beiden Fällen berücksichtigt, daß durch das Aufschmelzen des Polymers zum Verspinnen noch einige zusätzliche Carboxylgruppen durch thermischen Abbau entstehen, die ebenfalls verschlossen werden müssen. Wie insbesondere der JP-AS 1-15604/89 entnommen werden kann, ist es für die gewünschte thermische und hydrolytische Beständigkeit daraus erzeugter Fäden von besonderer Bedeutung, daß in den fertigen Fäden bzw. Monofilamenten noch freies Carbodiimid enthalten ist, da andernfalls beispielsweise unter den sehr aggressiven Bedingungen in einer Papiermaschine derartige Materialien bald unbrauchbar sein würden. Der JP-AS ist weiterhin zu entnehmen, daß der Einsatz von Polycarbodiimiden nicht dem bereits erreichten Stand der Technik entspricht.

Nachteil aller bisher bekannten Verfahren, die mit einem Überschuß an Mono- oder Biscarbodiimiden arbeiten, ist, daß aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Flüchtigkeit dieser Produkte und insbesondere der thermisch und hydrolytisch erzeugten Spaltprodukte wie z.B. der entsprechenden Isocyanate und aromatischen Amine, mit einer merklichen Belastung von Bedienungspersonal und Umwelt gerechnet werden muß. Der Einsatz stabilisierter Polyesterfäden erfolgt aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften üblicherweise bei höheren Temperaturen und meist in Gegenwart von Wasserdampf. Unter diesen Bedingungen ist eine derartige Belastung durch die überschüssigen Zusätze an Carbodiimid und Folgeprodukten zu erwarten. Aufgrund ihrer Flüchtigkeit ist zu erwarten, daß diese Verbindungen aus dem Polyester heraus diffundieren oder auch beispielsweise durch Lösungsmittel oder Mineralöle extrahiert werden können. Eine ausreichende Depotwirkung ist also auf Dauer nicht gewährleistet.

Bei diesem Stand der Technik bestand immer noch die Aufgabe, eine Stabilisierung von Polyesterfilamenten aufzufinden, bei der einerseits möglichst alle Carboxylendgruppen innerhalb kurzer Verweilzeiten verschlossen werden, auf der anderen Seite aber die Belästigung durch flüchtige Mono- bzw. Bis-Carbodiimide und ihre Folgeprodukte aufgrund der damit verbundenen Nachteile zumindest auf ein Minimum reduziert wird.

Überraschend wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch den Einsatz von Mischungen bestimmter Carbodiimide gelöst werden kann. Gegenstand der Erfindung sind daher Polyesterfasern und -filamente, bei denen der Verschluß der Carboxylendgruppen überwiegend durch Umsetzung mit Mono- und/oder Biscarbodiimiden erfolgt, die Fasern und Filamente gemäß der Erfindung jedoch nur sehr geringe oder keine Mengen an diesen Carbodiimiden in freier Form enthalten. Dagegen ist es erforderlich, daß die Polyesterfasern und -filamente zumindest noch 0,05 Gew.-% wenigstens eines Polycarbodiimids enthalten, wobei dieses Polycarbodiimid in freier Form oder mit wenigstens noch inigen r ak-

tionsfähigen Carbodiimidgruppen vorliegen sollte. Die gewünschten Polyesterfasern und Filamente mit erheblich verbesserten Beständigkeiten gegenüber thermischen und/oder hydrolytischen Angriff sollten weniger als 3 mVal/kg Carboxylendgruppen im Polyester enthalten. Bevorzugt sind Fasern und Filamente, bei denen die Zahl der Carboxylendgruppen auf weniger als 2, vorzugsweise sogar weniger als 1,5 mVal/kg Polyester reduziert wurde. Der Gehalt an freien Mono- und/oder Bis-Carbodiimiden sollte vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 bis 10 ppm (Gewicht) Polyester betragen.

Es ist dafür zu sorgen, daß in den Fasern und Filamenten noch Polycarbodiimide oder deren Reaktionsprodukte mit noch reaktionsfähigen Gruppen enthalten sind. Bevorzugt sind Konzentrationen von 0,1 bis 0,6, insbesondere 0,3 bis 0,5 Gew.-% Polycarbodiimid in den Polyesterfasern und -filamenten. Das Molekulargewicht geeigneter Carbodiimide liegt zwischen 2000 und 15000, vorzugsweise zwischen 5000 und etwa 10000.

Zur Erzeugung von Hochleistungsfasern ist es erforderlich, Polyester einzusetzen, die in hohes, mittleres Molekulargewicht aufweisen, entsprechend einer Intrinsic-Viskosität (Grenzviskosität) von mindestens 0,64 [dl/g]. Die Messungen erfolgten in Dichloressigsäure bei 25°C. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der beanspruchten stabilisierten Polyesterfasern und -filamente besteht in dem Zusatz von Mono- und/oder Biscarbodiimid in einer Menge, die höchstens der stöchiometrisch benötigten Menge, errechnet aus der Zahl der Carboxylgruppen, entspricht und zusätzlich eine Menge von wenigstens 0,15 Gew.-%, bezogen auf Polyester, eines Polycarbodiimides. Diese Mischung aus Polyester und Carbodiimiden kann in bekannter Weise zu Fäden, und Monofilamenten oder Stapelfasern versponnen und weiterverarbeitet. Um die besonders niedrigen Werte an freien Mono- und/oder Biscarbodiimiden zu erreichen, ist es vorteilhaft, weniger als 90 % der stöchiometrisch benötigten Menge, vorzugsweise sogar nur 50 bis 85 % dieser Menge an Mono- und/oder Biscarbodiimid einzusetzen. Unter der stöchiometrischen Menge ist die Menge in Milliäquivalenten pro Gewichtseinheit des Polyesters verstehen, die mit den endständigen Carboxylgruppen des Polyesters reagieren kann und soll. Weiterhin ist bei der Berechnung der stöchiometrisch benötigten Menge zu berücksichtigen, daß üblicherweise bei einer thermischen Belastung, wie sie beispielsweise das Aufschmelzen des Polyesters darstellt, zusätzliche Carboxylendgruppen entstehen. Auch diese, beim Aufschmelzen des eingesetzten Polyestermaterials zusätzlich entstehenden Carboxylendgruppen sind bei der Berechnung der stöchiometrisch benötigten Menge an Carbodiimiden mit zu berücksichtigen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es vorteilhaft, Polyester als Spinnmaterial einzusetzen, die bereits aufgrund ihrer Herstellung nur eine geringe Menge von Carboxylendgruppen aufweisen. Dies kann beispielsweise durch Einsatz des sogenannten Feststoffkondensationsverfahrens erfolgen. Es wurde gefunden, daß einzusetzende Polyester weniger als 20, vorzugsweise sogar weniger als 10 mVal Carboxylendgruppen pro kg aufweisen sollten. In diesen Werten ist bereits der Zuwachs durch das Aufschmelzen mit berücksichtigt worden. Polyester und Carbodiimide sind bei hohen Temperaturen nicht beliebig lange zu lagern. Bereits weiter oben wurde darauf hingewiesen, daß beim Aufschmelzen von Polyestern zusätzliche Carboxylendgruppen entstehen. Auch die eingesetzten Carbodiimide können sich bei den hohen Temperaturen der Polyesterschmelzen zersetzen. Es ist daher wünschenswert, die Kontakt- bzw. Reaktionszeit der Carbodiimidzusätze mit den geschmolzenen Polyestern möglichst zu begrenzen. Bei Einsatz von Schmelzextrudern ist es möglich, diese Verweilszeit im geschmolzenen Zustand auf weniger als 5, vorzugsweise weniger als 3 Minuten herabzusetzen. Eine Begrenzung der Aufschmelzzeit im Extruder ist nur dadurch gegeben, daß für eine einwandfreie Reaktion zwischen Carbodiimid und Polyester-Carboxylendgruppen eine ausreichende Durchmischung der Reaktanten erfolgen muß. Dies kann durch entsprechende Ausgestaltung der Extruder oder beispielsweise durch Einsatz von statischen Mischern erfolgen.

Im Prinzip sind für den Einsatz gemäß der vorliegenden Erfindung alle fadenbildenden Polyester geeignet, d.h. aliphatisch/aromatische Polyester wie z.B. Polyäthylenterephthalate oder Polybutylenterephthalate, aber auch vollständig aromatische und beispielsweise halogenierte Polyester sind in gleicher Weise einsetzbar. Bausteine von fadenbildenden Polyestern sind vorzugsweise Diöle und Dicarbonsäuren, bzw. entsprechend aufgebaute Oxy-carbonsäuren. Hauptsäurebestandteil der Polyester ist die Terephthalsäure, als geeignet sind natürlich auch andere vorzugsweise para- oder trans-ständige Verbindungen wie z.B. 2,6-Naphthalindicarbonsäure aber auch p-Hydroxybenzoesäure zu nennen. Typische geeignete zweiwertige Alkohole wären beispielsweise Ethylenglykol, Propandiol, 1,4-Butandiol aber auch Hydrochinon usw. Bevorzugte aliphatische Diöle haben zwei bis vier C-Atome. Besonders bevorzugt ist Ethylenglykol. Längerkettige Diöle können aber in Anteilen bis zu ca. 20 Mol-%, vorzugsweise weniger als 10 Mol-% zur Modifizierung der Eigenschaften eingesetzt werden.

Für besondere technische Aufgaben haben sich jedoch besonders hochmolekulare Polymerisate aus reinem Polyäthylenterephthalat und deren Copolymerisate mit geringen Zusätzen an Comonomeren bewährt, sofern die Temperaturbelastung den Eigenschaften von Polyäthylenterephthalat überhaupt gerecht wird. Andernfalls ist auf geeignete bekannt vollaromatische Polyester auszuweichen.

Besonders bevorzugt sind demzufolge erfindungsgemäße Polyesterfasern und -filamente, die überwiegend oder vollständig aus Polyäthylenterephthalat bestehen und insbesondere solche, die ein Molekulargewicht entsprechend einer Intrinsic-Viskosität (Grenzviskosität) von mindestens 0,64, vorzugsweise mindestens 0,70 [dl/g] aufweisen. Die Intrinsic-Viskositäten werden in Dichloressigsäure bei 25°C bestimmt. Die Stabilisierung der erfindungsgemäßen Fila-

mente bzw. Fasern wird durch Zugabe einer Kombination von einem Mono- und/oder Biscarbodiimid auf der einen Seite und einem polymeren Carbodiimid auf der anderen Seite erreicht. Bevorzugt ist der Einsatz von Monocarbodiimiden, da sie sich insbesondere durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit den Carboxylendgruppen des Polyesters auszeichnen. Sie können jedoch, falls gewünscht, teilweise oder vollständig durch entsprechende Mengen an Biscarbodiimiden ersetzt werden, um die bei diesen Verbindungen schon bemerkbare geringere Flüchtigkeit auszunutzen. In diesem Fall ist jedoch dafür Sorge zu tragen, daß die Kontaktzeit ausreichend lang gewählt wird, um auch bei Einsatz von Biscarbodiimiden beim Mischen und Einschmelzen im Schmelzextruder eine ausreichende Reaktion sicherzustellen.

Die in den Polyestern nach der Polykondensation noch verbliebenen Carboxylgruppen sollen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren überwiegend durch Reaktion mit einem Mono- bzw. Biscarbodiimid verschlossen werden. Ein geringerer Anteil der Carboxylendgruppen wird unter diesen erfindungsgemäßen Bedingungen auch mit Carbodiimidgruppen des zusätzlich eingesetzten Polycarbodiimids reagieren.

Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern und Filamente enthalten daher anstelle der Carboxylendgruppen im wesentlichen deren Reaktionsprodukte mit den eingesetzten Carbodiimiden. Mono- bzw. Bis-Carbodiimide, die nur, wenn überhaupt, in sehr geringem Maße in freier Form in den Fasern und Filamenten vorkommen dürfen, sind die bekannten, Aryl-, Alkyl- und Cycloalkyl-Carbodiimide. Bei den Diarylcarbodiimiden, die bevorzugt eingesetzt werden, können die Arylkerne unsubstituiert sein. Vorzugsweise werden jedoch in 2- oder 2,6-Stellung substituierte und damit sterisch gehinderte aromatische Carbodiimide eingesetzt. Bereits in der DE-AS 1 494 009 wird eine Vielzahl von Monocarbodiimiden mit sterischer Behinderung der Carbodiimidgruppe aufgezählt. Besonders geeignet sind beispielsweise von den Monocarbodiimiden das N,N'-(Di-o-tolyl)-carbodiimid und das N,N'-(2,6,2',6'-Tetraisopropyl)-diphenyl-carbodiimid. Bis-carbodiimide, die gemäß der Erfindung geeignet sind, werden beispielsweise in der DE-OS 20 20 330 beschrieben.

Als Polycarbodiimide sind erfindungsgemäß Verbindungen geeignet, bei denen die Carbodiimideinheiten über ein- oder zweifach substituierten Arylkerne miteinander verbunden sind, wobei als Arylkerne Phenylen, Naphthylen, Diphenylen und der vom Diphenylmethan abgeleitete zweiwertige Rest in Betracht kommen und die Substituenten nach Art und Substitutionsort den Substituenten der im Arylkern substituierten Mono-Diarylcarbodiimiden entsprechen.

Ein besonders bevorzugtes Polycarbodiimid ist das handelsübliche aromatische Polycarbodiimid, das in o-Stellung zu den Carbodiimidgruppen, d.h. in 2,6- oder 2,4,6-Stellung am Benzolkern mit Isopropylgruppen substituiert ist.

Die in den erfindungsgemäßen Polyesterfilamenten frei oder gebunden enthaltenen Polycarbodiimide haben vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht von 2000 bis 15 000, insbesondere jedoch von 5000 bis 10 000. Wie bereits oben ausgeführt, reagieren diese Polycarbodiimide mit deutlich geringerer Geschwindigkeit mit den Carboxylendgruppen. Wenn es zu einer solchen Reaktion kommt, wird vorzugsweise zunächst nur eine Gruppe des Carbodiimids reagieren. Die weiteren im polymeren Carbodiimid vorhandenen Gruppen führen jedoch zu der gewünschten Depotwirkung und sind die Ursache für die wesentlich verbesserte Stabilität der erhaltenen Fasern und Filamente. Für diese gewünschte thermische und insbesondere hydrolytische Beständigkeit der geformten Polyestermassen ist es daher entscheidend, daß die in ihnen vorhandenen polymeren Carbodiimide noch nicht völlig umgesetzt wurden, sondern noch freie Carbodiimidgruppen zum Abfangen weiterer Carboxylendgruppen aufweisen.

Die erzeugten erfindungsgemäßen Polyesterfasern und Filamente können übliche Zusätze wie z.B. Titandioxyd als Mattierungsmittel bzw. Zusätze beispielsweise für Verbesserung der Anfärbbarkeit oder zur Verminderung von elektrostatischen Aufladungen enthalten. In gleicher Weise sind natürlich auch Zusätze oder Comonomere geeignet, die die Brennbarkeit der erzeugten Fasern und Filamente in bekannter Weise herabsetzen können.

Es können auch z.B. Buntpigmente, Ruß oder lösliche Farbstoffe in der Polyesterschmelze eingearbeitet werden oder bereits enthalten sein. Durch Zumischen anderer Polymerer, wie z.B. Polyolefinen, Polyester, Polyamiden oder Polytetrafluorethylenen ist es möglich, gegebenenfalls ganz neue textil-technische Effekte zu erzielen. Auch der Zusatz vernetzend wirkender Substanzen und ähnlicher Zusätze kann für ausgewählte Anwendungsgebiete Vorteile bringen.

Wie bereits oben ausgeführt ist zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern und -filamente ein Vermischen und Aufschmelzen erforderlich. Vorzugsweise kann dieses Aufschmelzen im Schmelzextruder direkt vor dem eigentlichen Spinnvorgang erfolgen. Der Zusatz der Carbodiimide kann durch Beimischen zu den Polyesterchips, Imprägnieren des Polyestermaterials vor dem Extruder mit geeigneten Lösungen der Carbodiimide, aber auch durch Parnieren oder ähnlichem erfolgen. Eine weitere Art des Zusatzes ist insbesondere für die Zudosierung der polymeren Carbodiimide, die Herstellung von Stammansätzen in Polyester (Masterbatches). Mit diesen Konzentraten kann das zu behandelnde Polyester material direkt vor dem Extruder oder, bei Verwendung beispielsweise eines Doppelschneckenextruders, auch im Extruder vermischt werden. Falls das zu verspinnende Polyester material nicht in Chipsform vorliegt, sondern beispielsweise laufend als Schmelze angeliefert wird, müssen entsprechende Dosiervorrichtungen für das Carbodiimid gegebenenfalls in aufgeschmolzener Form, vorgesehen werden.

Die Menge des zuzusetzenden Monocarbodiimids richtet sich nach dem Carboxylendgruppengehalt des Ausgangspolyesters unter Berücksichtigung der voraussichtlich bei dem Aufschmelzvorgang noch entstehenden zusätzlichen Carboxylendgruppen. Um die gewünschte, möglichst geringe Belastung der Umwelt und des Bedienungspersonals zu erreichen, ist vorzugsweise mit unterstöchiometrischen Mengen an Mono- bzw. Biscarbodiimiden zu arbeiten. Vorzugs-

weise sollte die Menge an zugesetzten Mono- bzw. Biscarbodiimiden weniger als 90 % der stöchiometrisch errechneten Menge, insbesondere 50 bis 85 % der dem Carboxylendgruppengehalt entsprechenden stöchiometrischen Menge des Mono- bzw. Biscarbodiimids sein. Hierbei ist darauf zu achten, daß nicht Verluste durch ein vorzeitiges Verdampfen der eingesetzten Mono- bzw. Biscarbodiimide auftreten. Eine bevorzugte Zugabeform für das Polycarbodiimid stellt die
 5 Zugabe von Stammansätzen dar, die einen höheren Prozentsatz, z.B. 15 %, an Polycarbodiimid in einem üblichen polymeren Polyestergranulat enthalten.

Besonders hingewiesen werden soll noch einmal auf die Gefahr von Nebenreaktionen, die bei der thermischen Belastung durch den gemeinsamen Schmelzvorgang sowohl für den Polyester als auch für die eingesetzten Carbodiimide bestehen. Aus diesem Grunde sollte die Verweilzeit der Carbodiimide in der Schmelze vorzugsweise weniger als
 10 5 min, insbesondere weniger als 3 min betragen. Unter diesen Umständen reagieren bei guter Durchmischung die eingesetzten Mengen an Mono- bzw. Biscarbodiimid weitgehend quantitativ, d.h. sie sind anschließend nicht mehr in freier Form in den ausgepreßten Fäden nachweisbar. Darüberhinaus reagiert zu einem, wenn auch deutlich geringeren Prozentsatz, bereits ein Teil der Carbodiimidgruppen der eingesetzten Polycarbodiimide, die jedoch vor allen Dingen die Depotfunktion übernehmen. Durch diese Maßnahme ist es erstmals möglich geworden, wirksam gegen thermischen
 15 und insbesondere hydrolytischen Abbau geschützte Polyesterfasern und -filamente zu erzeugen, die praktisch kein freies Mono- bzw. Biscarbodiimid und auch nur sehr geringe Mengen an deren Spalt- und Folgeprodukten aufweisen, die zu einer Belästigung oder Schädigung der Umwelt führen können. Durch die Anwesenheit von polymeren Carbodiimiden wird erreicht, daß die gewünschte Langzeitstabilisierung der so behandelten Polyestermaterialien gewährleistet ist. Es ist überraschend, daß diese Funktion durch die Polycarbodiimide zuverlässig erfolgt, obwohl Stabilisierungsver-
 20 suche unter alleinigem Einsatz dieser Verbindungen nicht zu der geforderten Stabilisierung geführt haben.

Durch Einsatz von polymeren Carbodiimiden für die Langzeitstabilisierung ergibt sich neben der geringeren thermischen Zersetzbarkeit und geringeren Flüchtigkeit dieser Verbindungen auch eine wesentlich größere Sicherheit in toxikologischer Hinsicht. Dies gilt insbesondere für alle die Polymermoleküle von Polycarbodiimiden, die bereits wenigstens mit einer Carbodiimidgruppe über eine Carboxylendgruppe des Polyesters mit dem Polyestermaterial chemisch
 25 verbunden wurden.

Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen zur Erläuterung der Erfindung dienen. Bei allen Beispielen wurde ein getrocknetes, feststoffkondensiertes Polyestergranulat mit einem mittleren Carboxylendgruppengehalt von 5 mVal/kg Polymerisat eingesetzt. Als monomeres Carbodiimid diente N,N'-2,2',6,6'-Tetraisopropyl-diphenyl-carbodiimid. Das in den nachfolgend beschriebenen Versuchen eingesetzte polymere Carbodiimid war ein aromatisches Polycarbodiimid, das jeweils in o-Stellung, d.h. in 2,6- oder 2,4,6-Stellung, mit Isopropylgruppen substituierte Benzolkerne aufwies. Es wurde nicht im reinen Zustand, sondern als Masterbatch (15 % Polycarbodiimid in Polyethylenterephthalat) eingesetzt (Handelsprodukt
 35 @stabaxol KE 7646 der Rhein-Chemie, Rheinhausen, Deutschland).

Das Vermischen des Carbodiimides mit dem Masterbatch und dem Polymermaterial erfolgte in Behältern durch mechanisches Schütteln und Rühren. Anschließend wurde diese Mischung einem Einschnckenextruder der Fa. Reifenhäuser, Deutschland, Typ S 45 A vorgelegt. Die einzelnen Extruderzonen wiesen Temperaturen von 282 bis 293°C auf, der Extruder wurde mit einem Austrag von 500 g Schmelze/min gefahren unter Verwendung von üblichen Spinn-
 40 düsen für Monofilamente. Verweilzeit der Mischungen im geschmolzenen Zustand 2,5 min. Die frisch ausgesponnenen Monofilamente wurden nach einer kurzen Luftstrecke in einem Wasserbad abgeschreckt und anschließend kontinuierlich zweistufig verstreckt. Das Verstreckungsverhältnis lag bei allen Versuchen bei 1:4,3.

Die Temperatur bei der Verstreckung in der ersten Stufe betrug 80°C und in der zweiten Stufe 90°C, die Laufgeschwindigkeit der Spinnfäden nach Verlassen des Abschreckbades betrug 32 m/min. Im Anschluß wurde eine Thermo-
 45 fixierung in einem Fixierkanal bei einer Temperatur von 275°C durchgeführt. Sämtliche ausgesponnene Monofilamente wiesen einen Enddurchmesser von 0,4 mm auf. Als Stabilitätstest wurde die feinheitbezogene Höchstzugkraft (= Reißfestigkeit) an den erhaltenen Monofilamenten einmal direkt nach der Erzeugung und ein zweites Mal nach Lagerung der Monofile bei 135°C in einer Wasserdampfatosphäre nach 80 Stunden geprüft. Danach wurde erneut die Reißfestigkeit bestimmt und der Quotient aus Restreißfestigkeit und ursprünglicher Reißfestigkeit errechnet. Er ist ein Maß für
 50 die erreichte Stabilisierungswirkung der Zusätze.

Beispiel 1

In diesem Beispiel wurden Monofile ohne jeglichen Zusatz ausgesponnen. Die erhaltenen Proben wiesen natürlich
 55 kein freies Monocarbodiimid auf, der Carboxylendgruppengehalt betrug 6,4 mVal/kg Polymer. In der nachfolgenden Tabelle sind die Versuchsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt worden.

Beispiel 12

Auch dieses Beispiel wurde zum Vergleich ausgefertigt. Unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde wiederum ein Monofil hergestellt, wobei jedoch 0,6 Gew.-% des N,N'-(2,6,2',6'-Tetraisopropyl-diphenyl)-carbodiimid allein als Verschußmittel für die Carboxylgruppen eingesetzt wurde. Die Menge von 0,6 Gew.-% entspricht einem Wert von 16,6 mVal/kg, es wurde also mit einem Überschuß von 10,2 mVal/kg Polymer gearbeitet. Unter diesen Bedingungen wird ein Polyestermonofil erhalten, das eine sehr gute Stabilität gegenüber thermisch hydrolytischen Angriff zeigt. Nachteilig ist jedoch der Gehalt an freiem Monocarbodiimid in Höhe von 222 ppm in den fertigen Produkten.

Beispiel 3

Auch hier wurde zu Vergleichszwecken das Beispiel 1 wiederholt. Diesmal wurde jedoch eine Menge von 0,876 Gew.-% des oben beschriebenen Polycarbodiimids zugesetzt und zwar in Form eines 15 %igen Masterbatches. Dieser Versuch wurde durchgeführt, um noch einmal die Angaben der Vorliteratur zu überprüfen, nach denen selbst bei einem merklichen Überschuß von Polycarbodiimid, vermutlich aufgrund der geringen Reaktionsfähigkeit, eine gegenüber dem Stand der Technik herabgesetzte thermische und hydrolytische Beständigkeit zu beobachten ist. Dieses Beispiel zeigt deutlich, daß dies tatsächlich der Fall ist. Interessant ist, daß diese gewählte Menge an Polycarbodiimid bereits zu einer merklichen Vernetzung des Polyesters zu führen scheint, wie aus dem deutlichen Anstieg der Intrinsic-Viskositäts-Werte abgeleitet werden kann. Im allgemeinen ist eine derartige Vernetzung bei fadenbildenden Polymeren nur innerhalb enger Grenzen zulässig, wenn sie streng reproduzierbar erfolgt und keine Spinn Schwierigkeiten oder Schwierigkeiten bei der Verstreckung der daraus hergestellten Fäden zu erwarten sind.

Beispiel 4

Das Verfahren gemäß Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jetzt jedoch Mengen an Monocarbodiimid zugesetzt wurden, die sich aus dem stöchiometrisch berechneten Wert bzw. einem 20 %igen Überschuß an Monocarbodiimid ergeben. Auch die hier erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. In einem Lauf 4a wurde genau die stöchiometrisch benötigte Menge an Monocarbodiimid zugegeben, während in einem Lauf 4b ein Überschuß von 1,3 mVal/kg an Monocarbodiimid eingesetzt wurde. Wie in der Tabelle gezeigt, entsprechen die gefundenen relativen Restfestigkeiten nach einer Behandlung bei 135°C in Wasserdampf-atmosphäre nach einer Zeit von 80 Stunden nicht dem Stand der Technik. Ein Überschuß von ca. 20 %, wie er beispielsweise auch bereits den Zahlenangaben der DE-AS 24 58 701 entnommen werden kann, führt ebenfalls noch nicht zu den hohen hydrolytischen Beständigkeiten, wie sie gemäß dem Stand der Technik beispielsweise gemäß Beispiel 2 erreicht werden können. Das bedeutet jedoch, daß gemäß dem Stand der Technik nur mit einem erheblichen Überschuß an Monocarbodiimid eine besonders gute relative Restfestigkeit nach thermisch-hydrolytischer Belastung erzielt werden konnte. Das ist zwangsläufig mit einem großen Gehalt an freiem Monocarbodiimid verbunden.

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, diesmal jedoch erfindungsgemäß neben Monocarbodiimid auch ein Polycarbodiimid eingesetzt. In einem Lauf 5a betrug die Menge an zugesetztem Monocarbodiimid nur 5,5 mVal/kg, d.h. es wurde mit einem Unterschuß von 0,9 mVal/kg, berechnet auf den stöchiometrischen Bedarf, gearbeitet. Prozentual ausgedrückt ist dies ein Unterschuß von 14,1 % bzw. es wurden nur 85,9 % der stöchiometrisch benötigten Menge zudosiert. Wie aus der Tabelle zu ersehen, ist unter diesen Bedingungen der Gehalt an freiem Monocarbodiimid in den gewünschten Grenzen, insbesondere aber ist die thermisch-hydrolytische Beständigkeit innerhalb der Fehlergrenzen ohne weiteres vergleichbar mit den bisher bekannten besten Kompositionen. Die gefundenen Abweichungen sind nicht signifikant von dem Wert des Beispiels 2, bzw. des Beispiels 6 verschieden. Das Beispiel 5 wurde als Lauf 5b wiederholt, diesmal jedoch mit einem Zusatz von genau der äquivalenten Menge an Monocarbodiimid und einem Zusatz von Polycarbodiimid in dem beanspruchten Konzentrationsbereich. Die gefundene relative Restfestigkeit ist durch den Anstieg des Gehaltes an Monocarbodiimid nicht beeinflusst worden. Einzig und allein ein geringer Zunahme des Gehaltes an freiem Monocarbodiimid war zu beobachten.

Beispiel 6

Das Beispiel 5 wurde nachgearbeitet, diesmal jedoch mit einem Überschuß an Monocarbodiimidzusatz von 1,3 mVal/kg, bzw. 20 % mehr als nach der Stöchiometrie benötigt. Ein entsprechender Überschuß wurde bereits in dem Lauf 4b eingesetzt. Unter den gewählten Bedingungen zeigt sich, daß bereits diese Menge einen unerwünscht hohen Gehalt an freiem Monocarbodiimid von 33 ppm aufweist, d.h. also deutlich mehr als in den Läufen 5a und 5b beobachtet.

Ein derartiger Wert sollte eigentlich schon nicht mehr toleriert werden, da in den Läufen des Beispiels 5 gezeigt wurde, daß die gleiche relative Restfestigkeit, d.h. also die gleiche thermisch-hydrolytische Beständigkeit auch mit einem geringeren Gehalt an freiem Monocarbodiimid und damit einer geringeren Belastung der Umwelt erzielt werden kann. Die Überschreitung des gesetzten Grenzwertes von 30 ppm Gehalt an freiem Monocarbodiimid ist hier natürlich nur geringfügig. Ein Überschuß von 1,3 mVal/kg an Monocarbodiimid führt unter den gewählten Versuchsbedingungen nur zu einer Überschreitung des Gehaltes an freiem Monocarbodiimid von 10 % über die gesetzten Grenze. Aus dieser geringfügigen Überschreitung kann daher die zusätzliche Lehre entnommen werden, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen offensichtlich eine geringe Menge an Mono-Carbodiimid zersetzt wurde oder sich verflüchtigt hat. Es ist also im Einzelfall auch eine geringfügige Überschreitung der stöchiometrischen Menge zulässig, um doch noch in den gewählten Grenzen von maximal ppm freies Monocarbodiimid/kg Polymer zu bleiben.

Bemerkenswert ist, daß auch hier durch die zusätzliche Gabe von Polycarbodiimid die relative Restfestigkeit verglichen mit dem Beispiel 4b noch deutlich verbessert werden konnte.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse und Reaktionsbedingungen zusammengestellt. Aufgeführt wird der Monocarbodiimidzusatz einmal ausgedrückt als Gewichtsprozent-Zusatz, dann, in einer zweiten Spalte angegeben in mVal/kg. In der nächsten Spalte ist der Überschuß bzw. Unterschluß an Monocarbodiimidzusatz gegenüber der stöchiometrischen Berechnung angegeben, danach in der nächsten Spalte wird der Zusatz an Polycarbodiimid in Gewichtsprozent vermerkt. Weitere Spalten zeigen die Meßwerte der erhaltenen Monofilamente, die jeweils einen Durchmesser von 0,40 mm aufwiesen. Zunächst wird die Menge an Carboxylendgruppen in mVal/kg angegeben, danach die Menge an freiem Monocarbodiimid in ppm (Gewichtswerte). Die Bestimmung des Gehaltes an freiem Carbodiimid erfolgte durch Extraktion und gaschromatographische Analyse, ähnlich wie in der JP-AS 1-15604-89 beschrieben. Es folgen weitere Spalten, in denen die relative Restfestigkeit und die Intrinsic-Viskosität der einzelnen Fadenproben angegeben werden.

Beispiel	Mono-Carbodiimid		Überschuß mVal/kg	Poly-Carbo- diimid Gew.-%	COOH mVal/kg	freis Mono-CDI ppm	rel. Restfestig- keit %	Intrinsic- viskosität $\frac{dl}{g}$
	Zusatz	mVal/kg						
1	-	-	-	-	6,4	0	0	0,747
2	0,600	16,6	+ 10,2	-	1,3	222	64	0,755
3	-	-	-	0,876	2,6	< 1	54	0,784
4a	0,235	6,4	+ 0	-	2,8	2	34	0,743
4b	0,278	7,7	+ 1,3	-	1,9	23	53	0,756
5a	0,200	5,5	- 0,9	0,415	1,0	8	61	0,768
5b	0,235	6,4	0	0,387	1,8	10	61	0,746
6	0,278	7,7	+ 1,3	0,359	1,8	33	64	0,758

Patentansprüche

1. Polyesterfasern und -filamente, die durch Umsetzung mit Carbodiimiden verschlossene Carboxylendgruppen aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß
 - der Verschluß der Carboxylendgruppen überwiegend durch Umsetzung mit Mono- und/oder Bis-carbodiimiden erfolgte, die in den Fasern und Filamenten in freier Form jedoch nur noch mit weniger als 30 ppm (Gewicht) Polyester enthalten sind,
 - der Gehalt an freien Carboxylendgruppen weniger als 3 mVal/kg Polyester beträgt und
 - in den Fasern und Filamenten wenigstens noch 0,05 Gewichtsprozent wenigstens eines freien Polycarbodiimids oder eines Reaktionsproduktes mit noch reaktionsfähigen Carbodiimid-Gruppen enthalten sind.
2. Fasern und Filamente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an freien Mono- und/oder Bis-carbodiimiden 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10 ppm (Gewicht) Polyester beträgt.
3. Fasern und Filamente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der freien Carboxylendgruppen weniger als 2, vorzugsweise weniger als 1,5 mVal/kg Polyester beträgt.
4. Fasern und Filamente nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an wenigstens einem freien Polycarbodiimid oder einem Reaktionsprodukt mit noch reaktionsfähigen Carbodiimid-Gruppen von 0,1 bis 0,6, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 Gewichtsprozent aufweisen.
5. Fasern und Filamente nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der fadenbildende Polyester ein mittleres Molekulargewicht entsprechend einer Intrinsic-Viskosität von mindestens 0,64 [dl/g] gemessen in Dichloressigsäure bei 25°C, besitzt.
6. Fasern und Filamente nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die eingesetzte(n) Polycarbodiimid(e) ein mittleres Molekulargewicht zwischen etwa 2000 bis 15 000; vorzugsweise 5000 bis 10 000 aufweisen.
7. Verfahren zur Herstellung von mit Carbodiimiden stabilisierten Polyesterfasern und -filamenten, dadurch gekennzeichnet, daß dem Polyester vor dem Verspinnen höchstens die stöchiometrisch benötigte Menge eines Mono- und/oder Bis-carbodiimids, sowie mindestens 0,15 Gew.-%, bezogen auf Polyester, wenigstens eines Polycarbodiimids zugesetzt und dann in bekannter Weise zu Fäden ausgesponnen werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 90 % der stöchiometrisch benötigten Menge, vorzugsweise nur 50 bis 85 Prozent dieser Menge als Mono- und/oder Biscarbodiimid zugegeben werden.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der zu verspinnende Polyester ohne Carbodiimidzusatz nach dem Verspinnen Carboxylgruppen aufweist, die einer stöchiometrisch benötigten Menge an Mono- oder Biscarbodiimid von weniger als 20, vorzugsweise weniger als 10 mVal/kg Polyester entsprechen.
10. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeit von geschmolzenem Polyester und Carbodiimidzusätzen weniger als 5, vorzugsweise weniger als 3 Minuten beträgt.
11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 7 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß der zu verarbeitende Polyester ein mittleres Molekulargewicht entsprechend einer Intrinsic-Viskosität von mindestens 0,64 [dl/g] gemessen in Dichloressigsäure bei 25°C, besitzt.
12. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 7 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbodiimid als Konzentrat in einem Polymeren, bevorzugt in Polyester, (Masterbatch) dem zu verarbeitenden Polyester zugegeben wird.
13. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 7 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß die Carbodiimide unmittelbar vor dem Verspinnen des Polyesters vor dem oder im Extruder zugegeben werden.
14. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 7 bis 13 dadurch gekennzeichnet, daß als Monocarbodiimid das N,N'-2,6,2',6'-Tetra-isopropyl-diphenyl-carbodiimid Verwendung findet.

15. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 7 bis 14 dadurch gekennzeichnet, daß als Polycarbodiimid ein aromatisches Polycarbodiimid eingesetzt wird, das in o-Stellung zu den Carbodiimid-Gruppierungen, d.h. in 2,6- oder 2,4,6-Stellung, mit Isopropylgruppen am Benzolkern substituiert ist.
- 5 16. Filamente nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Monofile mit rundem oder profiliertem Querschnitt sind, die einen - gegebenenfalls äquivalenten - Durchmesser von 0,1 bis 2,0 mm aufweisen.
- 10 17. Verwendung der Filamente gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 6 und 16 zur Herstellung von Papiermaschi-
nensieben.

Claims

- 15 1. Polyester fibers and filaments which contain carboxyl end groups closed off by reaction with carbodiimides, wherein
 - the closing-off of the carboxyl end groups has predominantly been carried out by reaction with mono- and/or
 - biscarbodiimides which the fibers and filaments still contain in the free form, however, in as little an amount as
 - less than 30 ppm (by weight) of the polyester,
 - 20 the content of free carboxyl end groups is less than 3 meq/kg of polyester and
 - the fibers and filaments still contain at least 0.05% by weight of at least one free polycarbodiimide or a reaction
 - product which still contains reactive carbodiimide groups.
- 25 2. The fibers and filaments as claimed in claim 1, wherein the content of free mono- and/or biscarbodiimides is 0 to 20, preferably 0 to 10 ppm (by weight) of the polyester.
3. The fibers and filaments as claimed in either of claims 1 and 2, wherein the amount of free carboxyl end groups is less than 2, preferably less than 1.5 meq/kg of polyester.
- 30 4. The fibers and filaments as claimed in at least one of the preceding claims, which contain 0.1 to 0.6, preferably 0.3 to 0.5% by weight of at least one free polycarbodiimide or a reaction product which still contains reactive carbodiimide groups.
- 35 5. The fibers and filaments as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the thread-forming polyester has an average molecular weight corresponding to an intrinsic viscosity of at least 0.64 [dl/g], measured in dichloroacetic acid at 25°C.
- 40 6. The fibers and filaments as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the polycarbodiimide(s) employed has/have an average molecular weight of between about 2000 and 15,000, preferably 5000 and 10,000.
- 45 7. A process for the preparation of polyester fibers and filaments stabilized with carbodiimides, which comprises adding to the polyester, before spinning, not more than the stoichiometrically required amount of a mono- and/or biscarbodiimide and at least 0.15% by weight, based on the polyester, of at least one polycarbodiimide and then spinning the mixture to threads in a known manner.
- 50 8. The process as claimed in claim 7, wherein less than 90% of the stoichiometrically required amount, preferably only 50 to 85 percent of this amount, of mono- and/or biscarbodiimide is added.
9. The process as claimed in either of claims 7 and 8, wherein the polyester to be spun, without added carbodiimide, contains, after spinning, carboxyl groups which correspond to a stoichiometrically required amount of mono- or biscarbodiimide of less than 20, preferably less than 10 mVal/kg of polyester.
- 55 10. The process as claimed in at least one of claims 7 to 9, wherein the contact time between the molten polyester and the carbodiimide additions is less than 5, preferably less than 3 minutes.
11. The process as claimed in at least one of claims 7 to 10, wherein the polyester to be processed has an average molecular weight corresponding to an intrinsic viscosity of at least 0.64 [dl/g], measured in dichloroacetic acid at 25°C.

12. The process as claimed in at least one of claims 7 to 11, wherein the polycarbodiimide is added as a concentrate in a polymer, preferably in polyester, (master batch) to the polyester to be processed.
13. The process as claimed in at least one of claims 7 to 12, wherein the carbodiimides are added immediately before spinning of the polyester upstream of or in the extruder.
14. The process as claimed in at least one of claims 7 to 13, wherein N,N'-(2,6,2'6'-tetraisopropyl)-diphenylcarbodiimide is used as the monocarbodiimide.
15. The process as claimed in at least one of claims 7 to 14, wherein the polycarbodiimide used is an aromatic polycarbodiimide which is substituted on the benzene nucleus by isopropyl groups in the o-position relative to the carbodiimide groupings, i.e. in the 2,6- or 2,4,6-position.
16. The filaments as claimed in at least one of claims 1 to 6, which are monofilaments having a circular or profiled cross-section and a diameter - if appropriate an equivalent diameter - of 0.1 to 2.0 mm.
17. The use of the filaments as claimed in any one of claims 1 to 6 and 16 for the preparation of papermaking machinery screens.

Revendications

1. Fibres et filaments de polyester, qui comportent des groupes terminaux carboxyle fermés par réaction avec des carbodiimides, caractérisés en ce que
- la fermeture des groupes terminaux carboxyle est obtenue d'une manière prépondérante par réaction avec des monocarbodiimides et/ou des biscarbodiimides, qui sont contenus dans les fibres et les filaments sous forme libre, mais seulement encore avec moins de 30 ppm (en poids) de polyester,
 - la teneur en groupes terminaux carboxyle libres est inférieure à 3 mval/kg de polyester, et
 - les fibres et les filaments contiennent au moins encore 0,05 pourcent en poids d'au moins un polycarbodiimide libre ou d'un produit de réaction avec des groupes carbodiimide encore aptes à réagir.
2. Fibres et filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la teneur en monocarbodiimides et/ou en biscarbodiimides libres est de 0 à 20, de préférence de 0 à 10 ppm (en poids) de polyester.
3. Fibres et filaments selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que la quantité des groupes terminaux carboxyle libres est inférieure à 2, de préférence inférieure à 1,5 mVal/kg de polyester.
4. Fibres et filaments selon au moins l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils présentent une teneur en au moins un polycarbodiimide libre ou un produit de réaction comportant des groupes carbodiimide encore aptes à réagir, de 0,1 à 0,6, de préférence de 0,3 à 0,5 pourcent en poids.
5. Fibres et filaments selon au moins l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le polyester formant des fils possède un poids moléculaire moyen correspondant à une viscosité intrinsèque d'au moins 0,64 [dl/g] mesurée dans de l'acide dichloroacétique à 25°C.
6. Fibres et filaments selon au moins l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le ou les polycarbodiimide(s) utilisé(s) présentent un poids moléculaire moyen compris entre environ 2000 et 15 000, de préférence entre 5000 et 10 000.
7. Procédé pour fabriquer des fibres et filaments de polyester, stabilisés par des carbodiimides, caractérisé en ce qu'on ajoute au polyester avant le filage, au maximum la quantité nécessaire du point de vue stoechiométrique d'un monocarbodiimide et/ou d'un biscarbodiimide, ainsi qu'au moins 0,15 % en poids, rapportés au polyester, d'au moins un polycarbodiimide et qu'on les file ensuite de façon connue pour former des fils.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on ajoute moins de 90 % de la quantité nécessaire du point de vue stoechiométrique, de préférence seulement 50 à 85 pour cent de cette quantité en tant que monocarbodiimide et/ou biscarbodiimide.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le polyester devant être filé comporte sans addition de carbodiimide après le filage des groupes carboxyle, qui correspondent à une quantité, nécessaire du point de vue stoechiométrique, de monocarbodiimide ou de biscarbodiimide inférieure à 20, de préférence inférieure à 10 mVal/kg de polyester.
10. Procédé selon au moins l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que le temps de contact du polyester fondu et des additifs de type carbodiimide est inférieur à 5, de préférence inférieur à 3 minutes.
11. Procédé selon au moins l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le polyester à traiter possède un poids moléculaire moyen correspondant à une viscosité intrinsèque d'au moins 0,64 [dl/g] et mesurée dans de l'acide dichloroacétique à 25°C.
12. Procédé selon au moins l'une des revendications, 7 à 11, caractérisé en ce que le polycarbodiimide sous la forme d'un concentré, dans un polymère, de préférence dans du polyester (masterbatch, c'est-à-dire lot mère), est ajouté au polyester à traiter.
13. Procédé selon au moins l'une des revendications 7 à 12, caractérisé en ce qu'on ajoute les carbodiimides directement avant le filage du polyester en amont de l'extrudeuse ou dans l'extrudeuse.
14. Procédé selon au moins l'une des revendications 7 à 13, caractérisé en ce qu'on utilise, comme monocarbodiimide, le N,N'-2,5,2',6'-tétra-isopropyl-diphénylcarbodiimide.
15. Procédé selon au moins l'une des revendications 7 à 14, caractérisé en ce qu'on utilise comme polycarbodiimide un polycarbodiimide aromatique, qui, en position o par rapport aux groupements carbodiimide, c'est-à-dire en position 2,6 ou 2,4,6, est substitué par des groupes isopropyle sur le noyau benzénique.
16. Filaments selon au moins l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'il s'agit de monofils possédant une section transversale circulaire ou profilée, qui possèdent un diamètre - éventuellement équivalent - de 0,1 à 2,0 mm.
17. Utilisation des filaments selon l'une des revendications 1 à 6 et 16 pour fabriquer des toiles de machines à papier.